ZUR KENNTNIS

DES

α-NAPHTYLPHENYLKETONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

GEORG STEINIKE

AUS HARBURG a. E.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1887.

ZUR KENNTNIS

DES

α-NAPHTYLPHENYLKETONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

GEORG STEINIKE

AUS HARBURG a. E.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0133

SEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Das Naphtylphenylketon ist schon längere Zeit bekannt und wurde zuerst von Grucarevic und Merz[1]) nach der Methode von Zincke dargestellt. Ausserdem arbeiteten noch über das Keton Lehne,[2]) der durch Reduction mit Natriumamalgam das α-Naphtylphenylcarbinol erhielt, und Rospendowsky,[3]) der in den „Comptes rendus“ eine Mitteilung veröffentlichte, welche sich zum Teil auf Derivate erstreckt, die auch ich in Untersuchung genommen hatte.

Wie schon gesagt, wurde das Keton bisher nur nach der Methode von Zincke dargestellt, indem man Zinkstückchen in ein siedendes Gemisch von Benzoylchlorid und Naphtalin einträgt. Man erhält hierbei gute Ausbeuten, nur ist das Produkt stark verschmiert.

Wie zu erwarten ist, entstehen die beiden möglichen Isomeren: α-Naphtylphenyl- und β-Naphtyl-

---

[1]) Berl. Ber. VI, p. 1238.
[2]) Berl. Ber. XIII, p. 360.
[3]) Compt. rend. CII, 872.

phenyl-Keton. Das Gemisch wird durch häufiges Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol getrennt: das α-Keton, welches schwerer löslich ist, als die β-Verbindung, und in Folge dessen zuerst auskrystallisirt, ist leicht rein zu erhalten, sehr viel schwerer dagegen das β-Keton, da die α-Verbindung nie ganz auskrystallisirt, sondern bis in die letzten Fractionen mit hineingeht.

Von mir wurde nun der Versuch gemacht, das α-Naphtylphenyl-Keton auf Grund der Friedel-Crafts'schen Synthese zu gewinnen, d. i. durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Naphtalin. Man erhält so das Keton, natürlich wieder beide Isomeren, weit bequemer, aber auch kostspieliger in ausgezeichneter Ausbeute. Ein Hauptvorzug dieser Darstellungsweise ist es, dass sich das Produkt nicht so stark verschmiert, wie bei der Methode von Zincke, da der beigefügte Schwefelkohlenstoff die ganze Masse gehörig verdünnt und ein Steigen der Temperatur über 47° C. verhindert. Die Ausbeute an Rohprodukt ist ungefähr die gleiche, wie bei der Methode von Zincke. Die Gleichung, nach welcher sich das Keton bildet, ist folgende:

$$C_{10}H_8 + C_6H_5COCl = C_{10}H_7COC_6H_5 + HCl.$$

Am besten verfährt man nach den Angaben von K. Elbs:[1]) Zuerst bringt man in einen etwa

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 33, 181.

1000 cc fassenden Kolben mit Rückflusskühler das Aluminiumchlorid, hier etwa 120 gr., übergiesst dieses mit Schwefelkohlenstoff, so dass es ganz damit bedeckt ist, und trägt dann allmählich die Lösung von Naphtalin und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff, und zwar in diesem Falle etwa 92 gr. Naphtalin und 100 gr. Benzoylchlorid, durch den Kühler ein.

Man muss sorgfältig darauf achten, dass alle in Anwendung kommenden Gefässe und Substanzen absolut trocken sind, da sonst sowohl das Aluminiumchlorid als auch das Benzoylchlorid sofort Zersetzung erleiden. Um den Apparat während der Darstellung vor dem Eindringen von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre zu schützen, setzt man am besten auf das Kühlrohr ein Chlorcalciumrohr auf.

Bei dem Eintragen des Gemisches von Naphtalin und Benzoylchlorid in den Kolben erfolgt sofort Salzsäureentwicklung, die, zuerst nur schwach, später stürmischer wird und etwa 24 Stunden anhält. Die zuerst helle Reactionsmasse dunkelt rasch und wird in kurzer Zeit fast undurchsichtig. Man erwärmt jetzt gelinde auf dem Wasserbade so lange, bis eine merkliche Entwicklung von Salzsäure nicht mehr stattfindet, und setzt dann unter starkem Umschütteln vorsichtig, erst tropfenweise Wasser zu, um die Aluminiumverbindungen und eventuell noch unzersetztes Säurechlorid zu zerlegen. Um die Benzoësäure, die aus dem Säurechlorid entstanden

sein kann, und überschüssiges Naphtalin zu entfernen, destillirt man mehrere Stunden mit Dampf, säuert darauf mit Salzsäure an, destillirt kurze Zeit weiter, bis weder Naphtalin noch Benzoësäure mehr übergeht, neutralisirt mit kohlensaurem Natrium, destillirt wieder kurze Zeit und lässt dann erkalten. Das entstandene Keton, eine braune, ölig flüssige Masse, setzt sich schnell zu Boden. Man giesst die über dem Kuchen stehende Flüssigkeit ab und wäscht diesen gut mit Wasser aus. Das Produkt, von dem Wasser getrennt, wird bis 110° C. erhitzt, um das noch eingeschlossene Wasser zu vertreiben, und dann bei 350—450° C. destillirt. Am praktischsten nimmt man die Destillation in einer schwer schmelzbaren Glasretorte vor, die man in einen eisernen Mantel legt und mit grossen Gasbrennern erhitzt.

Das Destillat erstarrt bald und wird aus Aether-Alkohol umkrystallisirt. Zuerst scheidet sich das α-Keton aus in prachtvollen, farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen, Prismen mit Pyramiden; aus den letzten Fraktionen krystallisirt dann das β-Keton in glänzenden Nadeln, die warzenförmig anschiessen. Der Schmelzpunkt des α-Ketons liegt bei 75,5° C., der des β-Ketons bei 82° C.

Man erhält bei der Friedel-Crafts'schen Synthese mehr α-Naphtylphenyl- und weniger β-Naphtylphenyl-Keton, als bei der Zincke'schen Methode. Es lässt sich dies erwarten, weil auch in anderen

Fällen niedrige Temperatur die Entstehung von α-, hohe die von β-Derivaten des Naphtalins begünstigt.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 90 % der theoretischen Menge, die an reinem α-Keton etwa 70—75 %.

Das Keton ist in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers löslich, mit Wasserdampf ist es nur spurenweise flüchtig.

Eine nach der Methode von V. Meyer von dem reinen, bei 75,5° C. schmelzenden α-Keton im Bleibade bestimmte Dampfdichte führte zu folgendem Resultat:

Angewandte Substanz: 0,160 gr.
Barometerstand: 733,3 mm.
Temperatur des Sperrwassers: 17° C.
Volum der verdrängten Luft: 13 ccm.
Dampfdichte:

	Berechnet:	Gefunden:
auf Wasserstoff:	116	119
auf Luft:	8,03	8,30.

Oxydationsversuche.

10 gr. α-Keton wurden allmählich mit einer Lösung von 60 gr. Kaliumpermanganat versetzt und auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln bis zur Entfärbung erhitzt, was mehrere Wochen dauerte. Alsdann wurde vom Braunstein filtrirt, das Filtrat bis auf einen kleinen Rest eingedampft, mit Salzsäure versetzt, wodurch starke Kohlensäureentwicklung eintrat, und mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem der Aether sich verflüchtigt hat, bleibt eine Krystallmasse zurück, die hauptsächlich aus Benzoësäure besteht, aber auch geringe Mengen einer neuen Säure mit stark aromatischem Geruch enthält, die sich später als Orthobenzoylorthophtalsäure herausstellte.

Die Versuche wurden jedoch nicht fortgesetzt, da die Ausbeuten an Säure zu gering waren und Rospendowsky inzwischen diese Orthobenzoylorthophtalsäure näher beschrieben hat, die er durch Oxydation des α-Ketons mit Chromsäure und Schwefelsäure erhalten hatte.

Uebrigens stimmen meine Erfahrungen völlig mit denen Rospendowsky's überein, namentlich er-

weist sich Kaliumpermanganat als ungeeignetes Oxydationsmittel trotz vielfach abgeänderter Versuchsbedingungen.

Nitrirungsversuche.

In rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 wurde unter Abkühlen soviel α-Keton eingetragen als sich löste. Das Keton löst sich leicht mit rötlich gelber Farbe. Die ganze Flüssigkeit wurde dann in Wasser gegossen, wodurch sich gelbliche Oeltropfen abschieden. Das Oel wurde in Aether-Alkohol gelöst und die Lösung zur Krystallisation hingesetzt.

Ich erhielt jedoch kein krystallisirbares Produkt.

Da die Untersuchung der Nitroderivate des α-Ketons nicht in der Richtung meiner Arbeit lag, so verzichtete ich auf die Fortführung dieser Versuche.

Spaltung des α-Naphtylphenyl-Ketons durch Schwefelsäure.

10 gr. α-Keton wurden mit etwa 40 cc concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen Wasser kurze Zeit auf dem Wasserbade, dann auf freier Flamme bis 150° C. erhitzt. Im kalten Teile des Kolbens schossen alsbald weisse Krystalle an, die nach der Reinigung durch Sublimation den Schmelzpunkt 120° C. (uncorr.) hatten. Sie sind mit Wasserdampf leicht flüchtig, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol. Ausserdem besitzen sie den charakteristischen Geruch der Benzoësäure, so dass es keinem Zweifel unterliegt, dass die Krystalle Benzoësäure sind.

Die ganze, im Kolben zurückgebliebene Masse wurde nun mit Wasserdampf destillirt, um die noch in Lösung befindliche Benzoësäure vollständig zu verjagen, und darauf die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt.

Nach kurzer Zeit schieden sich Blättchen aus, die ihren äusseren Eigenschaften nach als eine Sulfonsäure anzusprechen sind.

Die Mutterlauge wurde mit Bleiglätte neutralisirt und, nachdem das schwefelsaure Blei filtrirt war, zur Krystallisation hingesetzt. Das Bleisalz der Sulfonsäure scheidet sich rein aus.

Wie die übrigen daraufhin untersuchten aromatischen Ketone, so spaltet sich also auch das α-Naphtylphenylketon beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Benzoësäure und eine Sulfonsäure und zwar nach der Formel:

$$C_{10}H_7 \ldots CO \ldots C_6H_5 + H_2SO_4 = C_6H_5COOH + C_{10}H_7SO_3H.$$

Eigentlich sollte aus dem α-Naphtylphenylketon bei dieser Reaction die Naphtalin-α-Sulfonsäure entstehen, doch war zu erwarten, dass bei der Leichtigkeit, womit diese Säure oberhalb 100° C. in die isomere β-Säure übergeht, diese letztere auftreten würde. Dies ist in der That ausschliesslich der Fall. Die freie Säure erwies sich schon durch ihre physikalischen Eigenschaften — ziemlich schwer lösliche, weisse Blättchen — als Naphtalin-β-Sulfonsäure. Zur Bestätigung wurde noch von ihrem Bleisalz eine Wasserbestimmung gemacht:

naphtalin-α-sulfonsaures Blei entspricht der Formel:

$$(\alpha\text{-}C_{10}H_7SO_3)_2\ Pb + 3\,H_2O$$

und enthält 8 % Krystallwasser,

naphtalin-β-sulfonsaures Blei hat die Formel:

$$(\beta\text{-}C_{10}H_7SO_3)_2\ Pb + 1^1/_3 H_2O$$

und enthält 3,7 % Krystallwasser.

Die Wasserbestimmung in dem vorliegenden Salz ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,5334 gr.

Gewichtsverlust durch Erhitzen auf 110° C.: 0,0206 gr.,

welches einen Gehalt von 3,8 % Krystallwasser entspricht. Hierdurch ist der Beweis geliefert, dass naphtalin-β-sulfonsaures Blei zur Analyse gelangte, mithin die entstandene Sulfonsäure die Sulfongruppe am Naphtalinkern in β-Stellung hat.

Bromirung des α-Naphtylphenylketons.

Gemäss der Formel:

$$C_{10}H_7COC_6H_5 + 2\,Br = HBr + C_{10}H_6BrCOC_6H_5$$

wurden 24 gr. α-Keton, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 6 cc Brom, die man zweckmässig mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, direct zusammengegossen und dem Sonnenlichte ausgesetzt, wodurch eine starke Entwicklung von Bromwasserstoffsäure eintrat. Nachdem diese nach einigen Tagen aufgehört hatte, wurde die ganze Masse noch kurze Zeit auf dem Wasserbade schwach erwärmt, bis nur noch eine langsame, unwesentliche Entwicklung stattfand. Die syrupartige, braunrote Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch, allerdings stark verschmiert. Aus der Lösung in Aether-Alkohol scheiden sich weisse, glänzende Blättchen aus, die, wenn nicht ganz rein, nach längerem Stehen Brom aushauchen und an der Luft sich violett färben.

Die Eigenschaften dieses Bromketons stimmen völlig überein mit denen, welche Rospendowsky

für sein auf etwas anderem Wege gewonnenes Monobromketon anführt.

Man reinigt das Bromketon durch mehrfaches Umkrystallisiren und erhält dann schneeweisse Blättchen, die bei 98° C. schmelzen.

Es wurde ferner versucht, weitere Moleküle Brom einzuführen, jedoch lieferten alle Versuche zur Hauptsache das bei 98° C. schmelzende Monobromketon neben stark verschmierten Oelen.

Nitrirung des Monobrom α-Naphtylphenylketons.

In etwa 10 cc rote, rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 wurde unter Abkühlung so viel Bromketon eingetragen, als sich lösen wollte. Die Flüssigkeit wurde dann in Wasser eingegossen, wobei sich ein voluminöser, gelblicher Niederschlag ausschied. Dieser wurde filtrirt und aus Aether-Alkohol umkrystallisirt. Man erhält kleine, glänzende, tiefgelbe Krystalle, die bald ihren Glanz wieder verlieren. Sie sintern bei 67° C. zusammen

und zersetzen sich unter Gasentwicklung gegen 90° C.

Für ein Mononitroderivat des α-Naphtylphenylketons berechnet sich ein Stickstoffgehalt von 3,93 %, für ein Dinitroderivat von 6,98 %.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,5098 gr.
Barometerstand: 735,5 mm.
Zimmertemperatur: 18,8° C.
Volumen des aufgefangenen Stickstoffs: 30,2 cc.

Es berechnet sich hieraus der Stickstoff auf 0,034484 gr., d. i. 6,76 %.

Der Analyse zufolge ist der Körper also Dinitromonobrom-α-Naphtylphenylketon.

Die Nitrirung geht sehr leicht von statten.

Behandlung des Monobrom-α-Naphtylphenylketons mit Schwefelsäure.

In analoger Weise, wie das α-Keton, wurde auch das Monobromketon mit Schwefelsäure behandelt, um Spaltung zu erzielen und damit Aufschluss über die Stellung des Bromatoms zu erlangen.

10 gr. Monobromketon wurden mit 40 cc concentrirter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,84 unter Zusatz einiger Tropfen Wasser kurze Zeit auf dem Wasserbade, dann auf freiem Feuer bis 150° C. erhitzt.

Allein unter diesen Bedingungen, unter welchen das einfache Keton in Benzoësäure und Naphtalin-β-Sulfonsäure zerfällt, bleibt das Molekül des Bromderivats beständig und wird lediglich sulfonirt, wenigstens findet eine äusserlich wahrnehmbare Zersetzung nicht statt, es sublimirt nichts heraus und bei der Destillation des Gemenges mit Wasserdampf geht nichts über.

Die Flüssigkeit, in der die Sulfonsäure enthalten ist, wird durch Abdampfen eingeengt. Nach dem Erkalten scheiden sich weissgraue, silberglänzende Blättchen aus mit den Eigenschaften

einer Sulfonsäure. Eine Brombestimmung der freien Säure nach Carius scheiterte an der aussergewöhnlichen Beständigkeit der Substanz, welche nach dreitägigem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohr auf 250° C. erst zum kleineren Teil zerstört war.

Die Mutterlauge wurde mit reiner Bleiglätte neutralisirt und das schwefelsaure Blei filtrirt. Das Bleisalz der Sulfonsäure krystallisirt ziemlich schlecht als gelblichweisses Pulver aus. Um das Salz zu analysiren, wurde es in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, jedoch wurde das Blei nur unvollkommen ausgefällt. Eine durch Abglühen mit concentrirter Schwefelsäure ausgeführte Bleibestimmung lieferte folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,1861 gr.,
schwefelsaures Blei: 0,0551 gr.,
entsprechend einem Bleigehalt von 0,0377 gr.
gleich 20,3 %.

Dieses stimmt ziemlich überein mit dem Bleigehalt des Salzes einer Monobrom-α-Naphtylphenylketonsulfonsäure, der sich auf 20,9 % berechnet.

Die freie Säure schmilzt bei 116° C. (uncorr.); sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Darauf wurde das Bromketon mit concentrirter Schwefelsäure auf freier Flamme bis 200° C. erhitzt. Schon bei 175° C. setzten sich an den kalten Teilen des Kolbens weisse Krystalle an, die durch Sublimation gereinigt wurden. Sie haben

den Schmelzpunkt 120° C. und sonst alle charakteristischen Eigenschaften der Benzoësäure, so dass es zweifellos ist, dass es diese war.

Die Flüssigkeit wurde jetzt mit Dampf destillirt, um die Benzoësäure zu verjagen, dann durch Abdampfen eingeengt und zur Krystallisation hingesetzt. Es scheiden sich nach einiger Zeit syrupartige, ölige Tropfen aus, die aus Aether unter dem Exsiccator langsam krystallisiren zu kleinen Nadeln, die an der Luft bald wieder zerfliessen. Die Nadeln schmelzen bei 104° C.

Die Eigenschaften dieser Säure stimmen völlig mit denen der Bromnaphtalin-α-Sulfonsäure überein: syrupartige Substanz, die unter dem Exsiccator aus Aether in Nadeln krystallisirt, die bei 104° C. schmelzen.

Da sich bei der Spaltung des einfachen Ketons Naphtalin-β-Sulfonsäure bildet, so konnte man erwarten, dass hier bei der Spaltung des Bromketons eine gebromte β-Sulfonsäure deriviren würde. Da dies aber nicht der Fall ist, vielmehr die gebromte α-Sulfonsäure entstanden ist, so sehen wir, dass durch das Bromatom eine Umlagerung der Sulfongruppe von der α- in die β-Stellung verhindert ist, indem nämlich, wie sich vermuten lässt, die β-Stellung durch das Bromatom besetzt ist.

Reduction des α Naphtylphenylketons zu α-Naphtylphenylcarbinol.

Wie schon eingangs der Arbeit kurz erwähnt wurde, stellte Lehne aus dem α-Keton durch Reduction mit Natriumamalgam das α-Naphtylphenylcarbinol dar. Da jedoch die Reduction mit Natriumamalgam nicht sehr bequem und dabei sehr kostspielig ist, so versuchte ich ein anderes Reductionsverfahren.

Ich löste 50 gr. α-Keton in ziemlich viel Alkohol (etwa 10 — 20 Teilen), warf Zinkstaub (5 bis 10 Teile) hinein, goss eine wässerige, concentrirte Lösung von reinem Aetzkali dazu, und setzte den Kolben, in dem sich die ganze Masse befand, an einen warmen Ort, wo etwa eine Temperatur von 30—40° C. herrschte, und schüttelte häufig stark um. Bald färbte sich die Flüssigkeit gelblich-rot. Von Zeit zu Zeit fügte ich wieder Kalilauge und Zinkstaub zu und unterbrach die Reduction dann nach 4 oder 5 Tagen.

Das Carbinol fällte ich nun mit Wasser aus, filtrirte es und krystallisirte es aus Aether-Alkohol um. Ich erhielt, wie Lehne, weisse Krystall-

warzen, die in Aether, Alkohol, Benzol etc. löslich sind und bei 86,5° C. schmelzen.

Weitere Reduction des α-Naphtylphenylcarbinols zum α-Naphtylphenylmethan.

Bisher war nur ein Naphtylphenylmethan bekannt, dessen Stellung aber nicht nachgewiesen war. Um über diese Aufklärung zu erhalten, versuchte ich das α-Naphtylphenylcarbinol weiter zu reduciren zum Methan, wobei natürlich α-Naphtylphenylmethan entstehen müsste.

20 gr. Carbinol wurden mit etwa 40—50 gr. trockenem Zinkstaub gemischt und das Ganze dann destillirt. Es geht ein hellgelbes Oel über, welches sehr bald zu langen Nadeln erstarrt, die durch Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol leicht rein erhalten werden. Es sind lange, farblose, stark lichtbrechende Nadeln, die bei 58,5° C. (uncorr.) schmelzen.

Da nun die Eigenschaften des hier aus α-Naphtylphenylketon gewonnenen α-Naphtylphenylmethans mit denen des bisher bekannten übereinstimmen, so ist endgiltig bewiesen, dass der bisher bekannte Kohlenwasserstoff eben α-Naphtylphenylmethan ist.

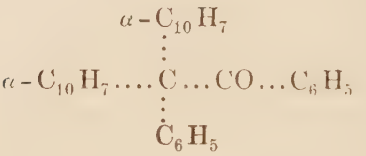
Zur Charakteristik wurde auch die Pikrinsäureverbindung dargestellt, und zwar indem man in einer alkoholischen, gesättigten Lösung von Pikrinsäure den Kohlenwasserstoff unter schwachem Erwärmen löst. Beim Erkalten scheiden sich prächtige, tiefgelbe Nadeln aus, die bei 100° C. schmelzen und bei Zusatz von Alkohol oder Wasser wieder in ihre Bestandteile, Pikrinsäure und α-Naphtylphenylmethan, zerfallen.

Inzwischen haben Vincent und Roux[1]) eine eingehende Mitteilung über Naphtylphenylmethan gemacht, die mein Resultat bestätigt. Sie wiesen die Stellung in gerade umgekehrter Weise nach. Während ich vom α-Naphtylphenylketon ausgehend durch Reduction das α-Naphtylphenylmethan erhielt, gingen Vincent und Roux vom Naphtylphenylmethan aus, und erhielten durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure das α-Naphtylphenylketon.

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris 40, 163.

Darstellung des α-Naphtylphenyl-β-Pinakolin.



Die Darstellung des α-Naphtylphenyl-β-Pinakolins wurde nach der von Thörner[1]) gegebenen Vorschrift zur Darstellung von β-Pinakolinen ausgeführt.

10 gr. α-Keton werden mit einer solchen Menge 90% Alkohol übergossen, dass das Keton noch nicht ganz gelöst wird, und mit Zinkstückchen und Salzsäure mehrere Tage im Kolben mit Rückflusskühler gekocht. Von Zeit zu Zeit muss man Salzsäure resp. Alkohol wieder zufügen. Die zuerst farblose Flüssigkeit färbt sich bald grünlich gelb, die noch nicht reducirten Teile des α-Ketons schwimmen als ölige Tropfen auf der Flüssigkeit. gegen Ende der Reaction wird die Lösung wieder farblos, das β-Pinakolin setzt sich zum grössten

[1]) Berl. Ber. XI, 65.
Annal. d. Chem. 189. 110.

Teil als gelblicher öliger Ueberzug an die Zinkstückchen an, und klebt diese so ganz fest zu einem Kuchen zusammen

Da das β-Pinakolin in Alkohol sehr schwer löslich ist, geht nur ein minimaler Teil in Lösung zusammen mit unzersetztem Keton. Nach etwa 4 oder 5 Tagen oder nach 24- bis 30-stündigem Kochen unterbricht man die Reaction, lässt erkalten, giesst die klare Flüssigkeit ab, fällt etwa gelöstes Pinakolin daraus mit Wasser aus und krystallisirt es aus Aether-Alkohol um. Die Zinkstückchen wäscht man mit kaltem Alkohol ab und kocht sie dann mit Aether mehrere Male aus, wodurch alles β-Pinakolin leicht in Lösung geht. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol erhält man das β-Pinakolin gut krystallinisch und völlig rein. Am besten arbeitet man in Portionen zu 10 gr. Keton.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,2333 gr.,

aufgefangenes Wasser: 0,1265 gr., was entspricht 0,0140 gr. H.,

aufgefangene Kohlensäure: 0,7796 gr., was 0,2126 gr. C entspricht,

d. i.	gefunden:	berechnet:
H:	6,00 %	5,4 %
C:	91,12 %	91,08 %.

Das α-Naphtylphenyl-β-Pinakolin bildet kleine weisse Körner, die einen schwachen Stich in's grünlich-gelbe haben, der nicht zu entfernen ist, nur im fein verteilten Zustand erscheinen sie farblos. Obwohl die andern bis jetzt dargestellten β-Pinakoline farblos sind, ist doch wohl anzunehmen, dass dem α-Naphtylphenyl-β-Pinakolin bei seiner hochmolekularen Zusammensetzung dieser grünlich-gelbe Stich eigentümlich ist.

Das β-Pinakolin sintert bei etwa 100—110° C. zusammen und schmilzt gegen 130° C. zu einer fast farblosen Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Aether und Aceton, schwerer löst es sich in Alkohol, Benzol etc., unlöslich ist es in Wasser.

Aus den letzten Mutterlaugen, die frei von Pinakolin sind, krystallisiren lange, weisse, ölig verschmierte Nadeln, die leicht durch Umkrystallisiren zu reinigen sind. Sie zeigen den Schmelzpunkt des α-Naphtylphenylmethans 58,5° C. (uncorr.) und haben die sonstigen physikalischen Eigenschaften desselben. Zur genaueren Feststellung wurde die Pikrinsäure-Verbindung dargestellt, die ebenfalls mit der des α-Naphtylphenylmethans übereinstimmt, gelbe, bei 100° C. schmelzende Nadeln, wodurch wohl als sicher nachgewiesen ist, dass bei der Reduction des Ketons zum β-Pinakolin ein Teil desselben in anderer Weise weiter reducirt wird zu α-Naphtylphenylmethan.

Behandlung des α-Naphtylphenyl-β-Pinakolins mit alkoholischer Kalilauge.

Für einige β-Pinakoline ist nachgewiesen, dass sie beim Erhitzen mit Natronkalk — Thörner und Zincke[1]) — oder beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge — Zagumenny[2]) — in Benzoësäure und Kohlenwasserstoffe der Triphenylmethangruppe zerfallen. Demgemäss sollte das β-Pinakolin des α-Naphtylphenylketons nach folgender Gleichung sich umsetzen:

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7\ldots\overset{\overset{\displaystyle \alpha\text{-}C_{10}H_7}{\vdots}}{\underset{\underset{\displaystyle C_6H_5}{\vdots}}{C}}\ldots CO\ldots C_6H_5 + H_2O = C_6H_5COOH + \alpha\text{-}C_{10}H_7\ldots\overset{\overset{\displaystyle \alpha\text{-}C_{10}H_7}{\vdots}}{\underset{\underset{\displaystyle C_6H_5}{\vdots}}{C}}\ldots H.$$

Es wurden 20 gr. β-Pinakolin in einem Kolben

---

1) Berl. Ber. XI, 65.

2) Berl. Ber. XII, 429.

mit Rückflusskühler in viel Alkohol gelöst, in die Lösung festes Aetzkali hineingeworfen und das Ganze 4 bis 5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die zuerst farblose Lösung wird bald blutrot. Nach Unterbrechung der Reaction lässt man erkalten und leitet nun, um das Kali aus der Lösung zu schaffen, Kohlensäure unter starkem Umschütteln ein. Das ausgeschiedene Carbonat wird filtrirt und die Mutterlauge mit Thierkohle gekocht. Trotz wiederholter Behandlung mit Thierkohle in der Hitze wurde die Flüssigkeit nicht ganz farblos. Die Mutterlauge wurde zum Krystallisiren hingesetzt. Es scheiden sich nach dem Verdunsten des Alkohols schwach bräunlich-grau bis gelb gefärbte Krusten aus.

In einer andern Portion wurde das Produkt aus der alkoholischen, alkalischen Lösung mit Wasser ausgefällt, wobei es sich als helles Oel abscheidet, welches aus Aether-Alkohol umkrystallisirt wird.

Aus der abgegossenen, wässerigen Lösung wurde Benzoësäure erhalten, die jedoch der erwarteten Menge durchaus nicht entsprach und stark verschmiert war, ausserdem wurde ein angenehm aromatischer Geruch constatirt.

Von dem entstandenen Produkt wurde eine Elementaranalyse gemacht, die folgendes ergab:

Angewandte Substanz: 0,1862 gr.,

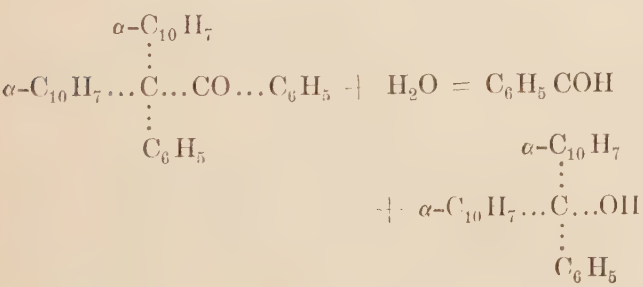
aufgefangenes Wasser: 0,1068 gr., was entspricht: 0,0113 gr. H,

aufgefangene Kohlensäure: 0,6174 gr., was entspricht: 0,1683 gr. C,

d. i. 6,06 % Wasserstoff,
90,38 % Kohlenstoff.

Einem Di-Naphtylphenylmethan entsprächen 94,18 % C und 5,81 % H, welchen Werten der in diesem Fall erhaltene Körper nicht gerecht wird. Vielmehr stimmt die Analyse auf das Dinaphtylphenylcarbinol, welches 90,0 % C und 5,56 % H enthält.

Man erhält also in diesem Falle als Hauptprodukte nicht Benzoësäure und Dinaphtylphenylmethan, sondern Dinaphtylphenylcarbinol und Benzaldehyd:



Der Benzaldehyd lässt sich natürlich nicht als solcher auffinden, da er unter der Einwirkung des Kalis in Benzoësäure und Benzylalkohol übergeht, welche Produkte qualitativ nachgewiesen wurden.

Das Di-α-Naphtylphenylcarbinol krystallisirt aus Alkohol als hellgelblich graues Pulver, und schmilzt unscharf zwischen 160—170° C.; es ist leicht löslich in Aether, löslich in Alkohol, Aceton, Benzol etc.

Reduction des Di-α-Naphtylphenylcarbinols zum Di-α Naphtylphenylmethan.

10 gr. Di-α-Naphtylphenylcarbinol werden mit etwa 20—30 gr. Zinkstaub vermischt und trocken destillirt. Es geht zuerst ein hellgelbes Oel über, später ein dunkler gefärbtes.

Die erste Fraction wurde aus Aether-Alkohol umkrystallisirt. Es bildeten sich lange, farblose, stark lichtbrechende Nadeln mit dem Schmelzpunkt 58,5° C.; sie stimmen in allen Eigenschaften mit dem α-Naphtylphenylmethan überein, so dass es keinem Zweifel unterliegt, dass das erste Destillat aus α-Naphtylphenylmethan besteht.

Das dunkler gefärbte Oel, die zweite Fraction, wurde in Aether-Alkohol gelöst. Es löst sich zu einer stark blau-grün fluorescirenden, tiefroten

Flüssigkeit, die, mit Thierkohle gekocht, sich entfärbt und dann schwach dunkelblau fluorescirt. Es ist dies eine specifische Eigenschaft der Triphenylmethankohlenwasserstoffe. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirt ein schwach gefärbter Körper aus als hellgraues Pulver: Di-α-Naphtylphenylmethan.

Dies ist leicht löslich in Aether, löslich in Alkohol, Benzol, Aceton etc., mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig und lässt sich nicht sublimiren.

Es ballt sich bei 110° C. zusammen und schmilzt gegen 180° C.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,1948 gr.,
aufgefangenes Wasser: 0,1050 gr.,
aufgefangene Kohlensäure: 0,6700 gr

		Gefunden:	Berechnet:
H:	0,0117	6,00 %	5,81 %
C:	0,1827	93,79 %	94,18 %

Da die Menge des Destillats den Erwartungen nicht entsprach, so wurde das in der Retorte zurückgebliebene Gemisch von Zinkstaub und Oel mit Aether ausgekocht. Man erhält dieselbe blaugrün fluorescirende Lösung, welche, mit Thierkohle entfärbt, ein Produkt liefert, welches den Eigenschaften des Di-α-Naphtylphenylmethans entspricht.

Die schwach braune Färbung des Körpers konnte weder durch Kochen mit Thierkohle, noch durch häufiges Umkrystallisiren völlig beseitigt werden.

Destillation des α-Naphtylphenyl-β Pinakolins mit Zinkstaub.

Da die Darstellungsweise des Di-α-Naphtylmethans aus dem α-Naphtylphenyl-β-Pinakolin durch Behandlung desselben mit alkoholischer Kalilauge und Reduction des erhaltenen Produktes durch Destillation mit Zinkstaub sehr weitläufig ist, so versuchte ich auf Anraten des Herrn Prof. Dr. Claus, das Di-α-Naphtylphenylmethan direkt aus dem β-Pinakolin durch Destillation mit Zinkstaub zu erhalten.

5 gr. β-Pinakolin wurden mit etwa 10—15 gr. Zinkstaub innig gemischt und destillirt. Es geht ein helles Oel über, welches sich in Aether-Alkohol leicht löst. Seine Lösung fluorescirt stark blau-grün und, wenn man mit Thierkohle entfärbt hat, schwach dunkelblau.

Es krystallisirt ein Körper aus, der bei

110° C. sich zusammenballt und gegen 180° C. schmilzt. Es sind dies alles die Eigenschaften des Di-α-Naphtylphenylmethans.

Somit wäre ein einfacher und bequemer Weg gefunden, um aus dem β-Pinakolin das Di-α-Naphtylphenylmethan zu erhalten.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. C. Elbs im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Ad. Claus angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, Herrn Professor C. Willgerodt und Herrn Privatdocent Dr. K. Elbs für die mir bei meinen Untersuchungen in so liebenswürdiger Weise zu Teil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Februar 1887.

Steinike.